Ueber

DAS DAMASCENIN

einen

Bestandtheil

der

Samen von Nigella Damascena L.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayerischen Universität Erlangen

vorgelegt

von

Alfred Schneider

aus Dresden.

DRESDEN

Druck von C. C. Meinhold & Söhne,

Königl. Hofbuchdruckerei.

1890.

Ueber

DAS DAMASCENIN

einen

Bestandtheil

der

Samen von Nigella Damascena L.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayerischen Universität Erlangen

vorgelegt

von

Alfred Schneider

aus Dresden.

DRESDEN

Druck von C. C. Meinhold & Söhne,

Königl. Hofbuchdruckerei.

Meinen theuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0048

Die an sich geruchlosen Samen von Nigella Damascena L. zeigen die längst bekannte Eigenschaft, nach einem gelinden Reiben zwischen den Fingern, selbst schon nach einem Schütteln des Vorrathsgefässes, einen erdbeerartigen Geruch auszuduften.

Die gehoffte Darstellung dieses Riechstoffes, die noch nicht gelungen war, war für mich die erste Veranlassung, die Samen von Nigella Damascena L. in Untersuchung zu nehmen. Obwohl nun die Darstellung des Riechstoffes eigentlich nicht gelungen ist, wurde doch im Laufe der Arbeit ein neuer interessanter Körper, der aller Wahrscheinlichkeit nach zu dem Riechstoff Beziehungen hat und dem ich den Namen Damascenin gegeben habe, aufgefunden. Von diesem wird in den nachfolgenden Zeilen in der Hauptsache die Rede sein.

Die Literatur über die Bestandtheile von Semen Nigellae[1]) ist nicht klein; es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass viele der Bearbeiter nicht mit den Samen von Nigella sativa allein, wie sie vermutheten, sondern mit Gemischen dieser mit den Samen von Nigella Damascena gearbeitet

[1]) Unter Semen Nigellae (der Apotheken) sind die den Samen von Nigella Damascena äusserlich zum Verwechseln ähnlichen Samen von Nigella sativa zu verstehen.

haben. Derselben Ansicht ist ebenfalls Greenish, Ph. Journ. Tr. 1882, III., Nr. 608, S. 681.

Dieses erhellt schon aus dem Umstande, dass in allen Arbeiten von einem Schillerstoff oder von einem schillernden ätherischen Oel die Rede ist; während nun die Samen von Nigella Damascena einen Stoff, nämlich das in der Ueberschrift genannte Damascenin enthalten, dessen Lösungen in ausgezeichnetem Maasse Fluorescenz besitzen, ist selbiges in den Samen von Nigella sativa und auch in denen von Nigella arvensis nicht aufzufinden.

Die Samen von Nigella sativa und arvensis, welche ich daraufhin prüfte, enthalten dieses Damascenin auch in ihren Handelssorten nicht[2]); früher allerdings scheint Semen Nigellae sehr mit Nigella Damascena vermischt im Handel gewesen zu sein. Ein weiterer Hinweis für die häufig vorgekommene Vermischung, die ja allerdings wegen der überaus grossen Aehnlichkeit der Samen der beiden Pflanzen gar zu leicht möglich ist, sind weitere Angaben in der Literatur in botanischen Werken. Dieselben sollen, da sie nicht von grossem Belang sind, hier nicht einzeln aufgezählt werden.

Die von verschiedenen Bearbeitern in Semen Nigellae aufgefundenen wichtigeren Bestandtheile sollen jedoch der Vollständigkeit wegen hier eine kurze Aufzählung mit Angabe der Quellen finden.

Als Bestandtheile der Samen von Nigella sativa werden in der Literatur angegeben:

---

[2]) Der Beweis hierfür ist sehr leicht zu erbringen, da der mit Benzin bereitete Auszug der Samen von Nigella sativa oder arvensis, wie schon Greenish zeigt — siehe oben — nicht die geringste Fluorescenz zeigt, welche dem Auszug der Samen von Nigella Damascena in hohem Maasse zukommt und in sehr verdünnter Lösung noch deutlich sichtbar ist. Bereits einige Samen von Nigella Damascena zu einer grossen Menge Samen von Nigella sativa hinzugefügt, bewirken, dass der Benzinauszug fluorescirt.

Aetherisches Oel,

aus einem Terpen und einem Körper $C_{20}H_{24}O$ (3.) bestehend, wasserhell, nicht fluorescirend (2.), gelb, fluorescirend (5.), nur zum Theil flüssig bleibend, stark riechend, aber keinen Erdbeergeruch zeigend (1.).

Riechstoff.

Die Samen von Nigella Damascena duften beim Zerreiben nach Erdbeeren (1., 7.), mit verdünntem Alkohol nach Zusatz von Alaun oder Soda destillirt, geben sie ein nach Erdbeeren riechendes Destillat (7.). Der Geruch der Samen von Nigella Damascena und sativa entsteht erst beim nur schwachen Reiben der Epidermis der Samen, beim Stossen verschwindet derselbe (7.).

Fluorescirender Stoff,

in Wasser löslich (5.). Die Samen von Nigella Damascena geben mit Petroläther eine stark fluorescirende Flüssigkeit; der Petroläther-Auszug von Nigella sativa fluorescirt nicht (1., 2.).

Nigellin (Reinsch),

ein fluorescirender Körper, bildet eine blassgelbe Masse von dick syrupartiger Consistenz, nicht krystallinisch, in Wasser und Aether löslich und den Lösungen eine starke Fluorescenz ertheilend (5.), nicht rein (2., 4.), bittere, gelbe, sich bald bräunende Masse von Geruch nach Nigella, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, nicht flüchtig, mit Schwefelsäure sich rothbraun färbend, mit Salpetersäure einen gelben Körper und Oxalsäure gebend. Die verdünnte wässerige Lösung schillert auf Zusatz von Alkalien, durch Säuren verschwindend (4.).

Nigellin (Pellacani),

alkalisch reagirender Syrup, giebt bei längerem Stehen über Schwefelsäure keine Krystalle, aber mit Salzsäure,

Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure krystallisirende Salze (5.).

Ein zweifelhaftes Alkaloid

(2.), das nicht durch Ausschütteln gewonnen werden kann und dessen Verbindung mit Kaliumquecksilberjodid sich zum Theil zersetzt (2.).

Connigellin,

aus dem Nigellin (Pellacani) darstellbar, amorph, alkalisch reagirend (5.).

Brauner amorpher Körper,

leicht löslich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren; beim Erhitzen mit Salzsäure Geruch nach Ericinol gebend (2.).

Melanthin,

ein Glucosid, $C_{20}H_{33}O_7$, ein weisses amorphes Harz, in Alkohol löslich, durch Wasser gefällt, fast unlöslich in Benzin, Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Chloroform. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbgrün, trübt sich mit Bleiacetat, giebt mit Bleiessig im Ueberschuss löslichen Niederschlag (2.). Bei der Spaltung durch Kochen mit 1procentiger Salzsäure Melanthigenin $C_{14}H_{23}O_2$ (2.) liefernd. Melanthin wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkelviolettroth (2.), rosaroth (6.), durch salpetersäurehaltige Schwefelsäure erst gelb, beim Erhitzen dunkelviolettroth gefärbt. Durch Zinnchlorür verschwindet die Färbung (2.), werden gleichgefärbte Niederschläge abgesetzt (6.).

Fettes Oel,

aus den Glyceriden der Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure, bestehend, von orangegelber Farbe, specifisches Gewicht 0,92 (3.).

Verzeichniss der Hauptliteratur.

1. *Greenish,* Pharmaceutical Journal and Transactions 1882, III., Nr. 608, Seite 681.
2. *Greenish,* Pharmaceutical Journal and Transactions 1880, III., Nr. 516, Seite 909, 1013.
3. *Flückiger,* Jahrbuch der Pharmacie (3.), 2, 161.
4. *Reinsch,* Jahrbuch der Pharmacie 4, 384.
5. *Pellacani,* Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie 1883, XVI, 440.
6. *Dragendorff,* Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen 1882, 178.
7. *Stieren,* Deutsch-Amerikanische Pharmaceutische Rundschau 1883, Nr. 11, Seite 244.

Zusammenfassende Darlegungen der Untersuchungsbefunde:

8. *Husemann-Hilger,* Die Pflanzenstoffe, zweite Auflage, I, 613.
9. *Handwörterbuch der Chemie* von *Fehling,* IV, 752.

Nigella Damascena Linné.

XIII. Klasse, Ranunculaceae.

Braut im Haar, Jungfer im Grünen, Gretchen im Busch, Gretchen im Grünen, eine beliebte Gartenzierpflanze, bringt 3 bis 4 mm lange, etwa 2 mm dicke, schwarze dreikantige, querrunzelige Samen hervor. Die Samen riechen schon beim schwachen Reiben zwischen den Fingern angenehm nach Erdbeeren.

Die in den Apotheken unter dem Namen Semen Nigellae[3]) geführte Droge kommt von Nigella sativa; diese Samen riechen beim Zerreiben ähnlich wie Cajeputöl oder Kampfer. Ihnen sind die Samen von Nigella Damascena

---

[3]) Verwendung finden die Samen von Nigella sativa (Semen Nigellae, Schwarzkümmel, früher Semen Melanthii, Semen Cumini nigri, römischer oder schwarzer Coriander, Nardensamen) heut zu Tage nur noch als Vieharznei und vom Landvolk zum Räuchern für abergläubische Zwecke; früher fanden sie als Mittel gegen Katarrhe, Amenorrhöe, als milchvermehrendes, sowie als gelind reizendes, Blähungen treibendes, eröffnendes, diuretisches Mittel, auch gegen Würmer und die Gelbsucht Anwendung. In Indien und Aegypten werden sie heute noch als Gewürz benützt, und unter dem Namen poivrette, beziehentlich peperette, sollen sie in Frankreich als Verfälschungsmittel des gepulverten Pfeffers Verwendung finden. Das Nigellin (Pellacani) soll dem Pilocarpin ähnlich, das Connigellin (Pellacani) dem Atropin und Jaborin ähnlich wirken und den durch Muscarin bewirkten Herzstillstand aufheben.

und auch die von Nigella arvensis sehr ähnlich und bisweilen damit vermischt.

Die Samen von Nigella Damascena sollen bei alten katarrhalischen Leiden gute Dienste leisten; auch als Carminativum, Emmenagogum und Aphrodisiacum sollen sie wirksam sein. In der Schnupftabakfabrikation sollen sie als Parfüm gebraucht werden.

Werden ganze Samen von Nigella Damascena mit Petroläther übergossen, so dauert es gar nicht lange, bis derselbe eine prachtvolle blaue Fluorescenz zeigt. (Die Samen von Nigella sativa, ebenso behandelt, zeigen nicht die geringste Fluorescenz der Lösung.) Werden ganze Samen von Nigella Damascena mit Alkohol ausgezogen und die fluorescirende Tinctur destillirt, so zeigt das Destillat gleichfalls Fluorescenz und ausserdem einen Geruch nach Erdbeeren.

Werden ganze Samen von Nigella Damascena mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, so zeigt die saure Lösung ganz deutlich Erdbeergeruch, jedoch keine Fluorescenz; wurde nur Wasser zum Ausziehen verwendet, so zeigt der Auszug keinen Erdbeergeruch[4]); auch wenn dem von den Samen abfiltrirten Auszug nachträglich Salzsäure zugesetzt wird, tritt der Erdbeergeruch nicht auf. Die nach diesen beiden letzten Behandlungen wieder getrockneten Samen zeigen ein verschiedenes Verhalten: Die mit Salzsäure ausgezogenen Samen sind beim Reiben zwischen den Fingern geruchlos, die nur mit Wasser ausgezogenen Samen zeigen den Erdbeergeruch beim Reiben in scheinbar unveränderter Weise. Werden dieselben nunmehr mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, so besitzt der saure Auszug wieder den Erdbeergeruch.

[4]) Bleiben die Samen von Nigella Damascena länger mit Wasser stehen, so ist die Flüssigkeit schon nach etwa 48 Stunden mit einer Bacterienhaut bedeckt und besitzt einen Geruch wie faulendes Fleisch.

Beim Destilliren eines derartigen salzsäurehaltigen Auszuges wird ein nach Erdbeeren riechendes Destillat erhalten, welchem durch Schütteln mit Aether jedoch keinerlei Riechstoffe entzogen werden konnten. Werden Samen von Nigella Damascena, nach vorgängiger, mehrstündiger Einweichung mit Wasser, destillirt, so riecht das Destillat ebenfalls nach Erdbeeren.

Das ätherische Oel des Handels, sowie das selbstdargestellte riecht, selbst in starker Verdünnung nicht nach Erdbeeren.

Der wässerige Auszug der Samen von Nigella Damascena giebt auf Zusatz von Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid oder Jodkaliumjodid keine Veränderung, auch nicht nach dem Ansäuern, während der salzsaure Auszug mit jenen Reagentien deutliche Niederschläge giebt.

Da hierdurch die Möglichkeit nahe lag, dass in dieser sauren Lösung ein Alkaloid enthalten sein könne, wurden die zuerst auf die Isolirung des Riechstoffes gerichteten erfolglosen Untersuchungen in dieser Richtung abgebrochen und auf die Darstellung des Alkaloids gelenkt.

Zur Darstellung des Alkaloids wurde zunächst eine allgemeine und vielfach benützte Methode versucht. Ein Kilogramm Samen von Nigella Damascena wurde auf einer Mühle gemahlen, durch Erschöpfen mit Petroläther fast völlig vom Oel befreit und nach dem Trocknen mit 90procentigem Spiritus durch dreimaliges warmes Ausziehen erschöpft. Die alkoholischen Auszüge wurden vereinigt, mit soviel eines dicken Kalkbreies versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirte, und hierauf 24 Stunden zum Absitzen hingestellt. Nach dieser Zeit wurde die überstehende Flüssigkeit abfiltrirt. Der Bodensatz nochmals mit 90procentigem Spiritus angerührt und dadurch ausgewaschen und am nächsten Tage ebenfalls filtrirt. Die Filtrate wurden sofort mit Oxalsäure ganz schwach

angesäuert und durch Eindampfen der Alkohol entfernt. Die Entfernung des Alkohols geschah absichtlich nicht durch Destilliren, und wurde der verdampfende Alkohol verloren gegeben, da ein Vacuumapparat nicht zur Verfügung stand und durch das freie Verdunsten in offener Schale auf mässig geheiztem Wasserbad die Flüssigkeit nicht so hoch erhitzt wird, als es beim Abdestilliren der Fall gewesen wäre.

Während des Verdampfens wurde mehrmals etwas Wasser zugegeben, ebenso gegen Ende, um die letzten Reste des Alkohols zu verjagen. Die schliesslich zurückbleibende Flüssigkeit wurde von einigen Stoffen (Fett, Chlorophyll, Calciumoxalat), welche sich während der Verdampfung ausgeschieden hatten, abfiltrirt und die schwach oxalsaure Flüssigkeit mit Petroläther einigemale ausgeschüttelt, um etwaige Farbstoffe oder ähnliche Stoffe zu entfernen.

Hierauf wurde mehrmals mit Chloroform aus saurer Lösung und schliesslich mehrmals mit Chloroform aus (nach Zusatz von Natriumbicarbonat) alkalischer Flüssigkeit ausgeschüttelt. Der Zusatz von Natriumbicarbonat hatte eine weissliche Fällung verursacht.

Alle drei Ausschüttelungen zeigten prachtvolle Fluorescenz und wurden freiwillig, gegen Ende unter einem Exsiccator, der mit Paraffin beschickt war, verdunstet; in allen drei Fällen hinterblieb in der Schale eine geringe Menge einer gelben, anscheinend öligen Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen Geruch zeigte und sich bis auf Spuren in salzsaurem Wasser löste. Diese Lösung gab mit sämmtlichen bekannten Alkaloidreagentien Fällungen.

Da die Ausbeute sehr gering war, wurde das nach dem freiwilligen Verdunsten der allerersten Petrolätherauszüge zurückgebliebene fette Oel einer Prüfung unterzogen, da es bekannt ist, dass Alkaloide in derartige Fett-

lösungen übergehen können.[5]) Da beim Schütteln des Oeles mit salzsaurem Wasser sich so vollständige Emulsionen bildeten, dass selbst nach Anwendung aller bekannten Hilfsmittel sich absolut keine wässerige Flüssigkeit wieder abschied, wurde das fette Oel mit dem dreifachen Volumen Petroläther verdünnt und nun mehrmals mit neuen Mengen salzsauren Wassers ausgeschüttelt.

Nunmehr war eine Scheidung gut möglich, die salzsaure, wässerige Flüssigkeit wurde nach der Trennung von der Fettlösung mit einer Portion Petroläther nochmals geschüttelt, um Spuren von in die wässerige Flüssigkeit übergerissenen fetten Oeles zu entfernen, dann mit Natriumcarbonat versetzt und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms übrig bleibende Rückstand zeigte dasselbe Verhalten, wie der vorher aus den alkoholischen Auszügen erhaltene. Die Menge des Rückstandes war grösser, als die vorher erhaltene, doch war die Gesammtausbeute immer noch gering (einige Tropfen betragend).

Da hierdurch deutlich erkennbar war, dass die Hauptmenge des gesuchten Stoffes in das fette Oel übergeht, musste die Darstellungsmethode geändert werden.

In der Weise vorzugehen, dass die Samen von Nigella Damascena ohne vorherige Entfettung mittelst Petroläther gleich mit 90procentigem Alkohol ausgezogen wurden, war nicht möglich, da das fette Oel sich vollständig in Alkohol auflöst, beim Verdunsten desselben natürlich abscheidet und einestheils oben aufschwimmend die Verdunstung hindert, anderseits dabei wieder die grösste Menge des darzustellenden Stoffes aufnimmt.

Nach Versuchen im Kleinen wurde deshalb folgendes

[5]) Dragendorff. Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen 1882, Seite 19.

Verfahren ausgearbeitet und eine grössere Menge Samen in der Weise verarbeitet.

50 Kilogramm [6]) Samen von Nigella Damascena wurden auf einem Walzenstuhl (Kracker) zerquetscht, mit Benzin [7]) kalt angerührt, nach 24stündigem Stehen auf der hydraulischen Presse abgepresst, die Presskuchen auf dem Kollergang gemahlen, mit Benzin wieder angesetzt, abgepresst und dieses noch einmal wiederholt.

Die gesammelten Benzinpressflüssigkeiten (gegen 200 Kilogramm) wurden durch Absitzenlassen geklärt und durch Abziehen von dem Bodensatz (durch die Presse gegangenen Pflanzentheilchen) getrennt.

Diese Benzinpressflüssigkeiten wurden in mehreren Portionen in einer Ausschüttelmaschine mit im Ganzen etwa 20 Kilogramm verdünnter Salzsäure (1 Theil Salzsäure der Pharmakopöe und 3 Theile Wasser [8]) fractionsweise (3 Fractionen) ausgeschüttelt.

Die salzsaure Flüssigkeit, welche fast farblos war, wurde durch genässte Filter filtrirt und mit einem Ueberschuss von Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Der hierbei in der ersten sauren Fraction entstehende Niederschlag war bedeutend und wurde abfiltrirt, das Fil-

---

[6]) Die Verarbeitung (Extrahiren und Ausschütteln der Fettlösung) wurde in liebenswürdigster Weise von der Firma Gehe & Co., Dresden, in deren Fabrikräumen ausgeführt.

[7]) Das Benzin, welches durchaus keine Fluorescenz zeigte, wurde auf seine Verwendbarkeit geprüft, indem ungefähr 500 Cubikcentimeter desselben mit wenig stark salzsaurem Wasser ausgeschüttelt wurden. Die salzsaure Flüssigkeit gab mit Jodkaliumjodid nicht die geringste Fällung.

[8]) Die Salzsäure musste in dieser Stärke verwendet werden, weil schwächere Säuren den gesuchten Stoff der Benzinlösung nicht völlig entziehen und umgekehrt der Stoff einer schwach sauren Lösung durch Benzin sogar wieder entzogen wird.

trat wurde mit Chloroform [9]) ausgeschüttelt; in der zweiten Fraction war der Niederschlag gering, es wurde deshalb direct ausgeschüttelt; die dritte Fraction lohnte kaum mehr die Mühe des Ausschüttelns.

Die Chloroformausschüttelungen wurden vereinigt, mit Salzsäure von oben angegebener Stärke ausgeschüttelt, abermals mit Soda gefällt und mit dem zuerst erhaltenen Niederschlag vereinigt. Der Niederschlag lässt sich schwer abfiltriren, da er nicht pulverig fällt, sondern wie sich unter dem Mikroskop zeigte, Tröpfchen bildet; ebenso war ein Auswaschen unmöglich.

Da der gesuchte Körper durch längere (tagelange) Berührung mit Soda (wie Vorversuche gezeigt hatten) nicht unverändert blieb, so wurde in folgender Weise weiter verfahren. Der gesammte, einen dicken Brei bildende Niederschlag wurde sammt dem Filter, auf dem er sich befand, mit etwa 500 Cubikcentimetern absoluten Alkohols übergossen, worin er sich auflöste; die Salze, welche in der in dem Niederschlag sitzenden Flüssigkeit gelöst waren (Natriumchlorid, Natriumcarbonat) blieben hierbei ungelöst und konnten abfiltrirt werden.

Dass diese Trennung gut gelingt, bewies der Umstand, dass einige Tropfen der alkoholischen Lösung, auf dem Platinblech verdampft, verbrannt und geglüht, keinen Rückstand hinterliessen.

Die grössere Menge der alkoholischen Lösung war zunächst bei Seite gestellt worden und zeigte hierbei während einiger Tage keine Veränderung.

Durch Zufall war die Lösung eine Nacht der Winterkälte ausgesetzt gewesen und hatte sich hierbei in zwei

[9]) Dass nunmehr zum Ausschütteln Chloroform verwendet wurde, hat seinen Grund darin, dass der gesuchte Stoff, wenn er aus Benzinlösung nach dem Verdunsten des Benzins zurückbleibt, kleine Antheile von demselben hartnäckig zurückhält, die seine Krystallisation völlig verhindern.

Schichten geschieden, was kaum zu bemerken war, da beide gleiche Färbung und fast gleiches Lichtbrechungsvermögen besassen. Beim mässigen Schwenken der die Lösung enthaltenden Flasche bildeten sich an der Berührungsstelle der beiden Schichten durch Lichtbrechung seidenartig schimmernde Streifen; beide Flüssigkeiten trennten sich aber binnen kurzer Zeit wieder. Von dieser zufälligen Erscheinung wurde Nutzen gezogen, indem die unterstehende Flüssigkeit mittelst einer Pipette herausgehoben und so von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde.

Es zeigte sich, dass die unterstehende Flüssigkeit nur wenig Alkohol enthielt, die obere jedoch grösstentheils aus Alkohol bestand. Diese Erscheinung, deren Wiedereintreten später erfolglos versucht wurde, ist wohl in der Weise zu deuten, dass die untere Flüssigkeitsschicht eine Lösung von Alkohol in Damascenin, die obere eine Lösung von Damascenin in Alkohol gewesen ist. Beim freiwilligen Verdunsten hinterliessen beide Schichten einen öligen Rückstand, die untere Flüssigkeit viel, die obere Flüssigkeit Spuren.

Die zu unterst geschichtete Flüssigkeit wurde in einer Schale neben einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure unter eine Luftpumpenglocke gestellt und dort mehrere Tage zur Verdunstung des Alkohols belassen.

Der in der Schale verbleibende Rückstand bildete eine dickflüssige, braungelbe, ölige, eigenthümlich scharf riechende fluorescirende Flüssigkeit. Hierbei zeigte sich auch, dass dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig war; das als Schmiermittel der Glocke verwendete weisse Vaselin zeigte Fluorescenz.

Die Flüssigkeit wurde lange Zeit für nicht krystallisirbar gehalten, da es nicht gelang, durch mehrmaliges Einstellen derselben in Kältemischungen (Eis und Kochsalz) Krystalle zu erhalten. Als bei einem wiederholten Ver-

suche das Roh-Damascenin mehrere Stunden lang in der Kältemischung gestanden hatte, ohne fest zu werden und hierauf bis zum nächsten Tage hierin stehen blieb, während welcher Zeit das Eis allmälig schmolz und die Salzlösung Zimmertemperatur annahm, fand sich am nächsten Tage das Roh-Damascenin krystallisirt vor.

Von einem Punkte am Boden der Flasche ausgehend, bestand der Inhalt aus bis 5 Centimeter langen, 5 Millimeter im Durchmesser haltenden vierseitigen, schiefabgestutzten, gelblichen, harten Säulen. In den Räumen zwischen den Krystallen fand sich eine geringe Menge einer dünnflüssigen, dunkelbraunen Flüssigkeit vor. Die Krystalle zeigten an den Stellen, wo sie mit einem spitzen Instrument gekratzt wurden, schöne blaue Fluorescenz; die zwischen den Krystallen befindliche braune Flüssigkeit zeigte geringe Fluorescenz.

Da angenommen wurde, dass diese braune Flüssigkeit die Schuld getragen hatte, dass das Roh-Damascenin so schwer zur Krystallisation zu bringen war, so wurde die Trennung derselben in folgender Weise vorgenommen.

Das Roh-Damascenin wurde mit einem spitzen Instrument in der Flasche zerbröckelt, was schwer zu bewerkstelligen war, da die Krystalle sehr hart waren. Diese Arbeit wurde im kühlen Raume, und indem die Flasche in einer Kältemischung stehen blieb, vorgenommen, da die Krystalle bereits durch die Wärme der Hand wieder schmelzen.

Die zerbröckelten Krystalle wurden in einem mit Kältemischung gekühlten Porzellanmörser fein zerrieben und dann zwischen mehrfachen Lagen Filtrirpapier durch Aufsetzen abgekühlter schwerer Gewichte gepresst; das Filtrirpapier wurde mehrfach erneuert und das Krystallpulver bei der Gelegenheit umgewendet.

Die Krystalle wurden hierauf in einer Flasche durch Handwärme geschmolzen, in eine Kältemischung gestellt,

wo sie bald krystallisirten, nunmehr aber nur kleine Krystalle bildeten; diese wurden wieder zwischen Papier abgepresst und das Schmelzen und Pressen nochmals wiederholt. Während das Papier von der ersten Pressung braun gefärbt war, zeigte sich diese Färbung schon bei der zweiten Pressung nicht mehr; das Presspapier der dritten Pressung war durch anhaftende kleine Theilchen des Krystallpulvers blau fluorescirend.

In diesem Zustande wurde das Damascenin als rein betrachtet, wozu eine Berechtigung dadurch vorhanden war, dass es sofort wieder krystallisirte, wenn es geschmolzen und dabei nicht überhitzt wurde. (Einige Kryställchen wurden auf einen Objectträger gelegt, durch Anlegen der Finger auf die Unterseite geschmolzen und der Finger entfernt, sobald Alles geschmolzen war; sofort begann vom Rande her der Tropfen in schön ausgebildeten Krystallen zu erstarren.)

Mit der auf diese Weise geglückten Reinigung war ich um so mehr zufrieden, als alle weiteren Versuche, auf chemischem Wege eine Reinigung zu erzielen, misslangen, sogar in das Gegentheil umschlugen.

1. Wurde das vorliegende reine Damascenin in schwefelsaurem Wasser gelöst, mit Jodkaliumjodid gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit Wasser angerührt, mit frisch gefälltem Silberoxyd zersetzt, die Mischung mit Alkohol, Aether, Chloroform oder Benzin ausgezogen und das Lösungsmittel verdunstet, so resultirte in allen Fällen eine schwarzgrau gefärbte, ölige, fluorescirende Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war; also ein schlechteres Product, als zur Reinigung verwendet worden war. Dass wirklich Damascenin oder wenigstens ein basischer Stoff vorlag, bewies der Umstand, dass dasselbe in saurem Wasser gelöst mit Alkaloidreagentien Reaction gab.

2. Aehnliches Resultat gab die Zersetzung des mit Jodkaliumjodid erhaltenen Niederschlags mit Magnesia unter

Zusatz von Alkohol. Die Lösung des Alkohols war grün gefärbt und nach dem Verdunsten desselben gab der gelbgefärbte Rückstand beim Ausziehen mit Aether, Chloroform und Benzin ebenfalls dunkelgrau gefärbte Verdunstungsrückstände.

3. Eine Reinigung wurde ferner versucht durch Darstellung des Platin-Doppelsalzes, Zerreiben desselben mit Wasser, Ansäuern mit wenig Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Ausschütteln des durch Zusatz von Soda freigemachten Damascenins mittelst der mehrfach genannten Lösungsmittel. Das Ergebniss war das gleiche schlechte, wie bei den anderen Versuchen.

4. Ebenso ungünstig verliefen die Versuche, aus den mit Kaliumquecksilberjodid, Goldchlorid, Kaliumcadmiumjodid als Niederschläge erhaltenen Doppelsalzen das Damascenin durch geeignete bekannte Mittel frei zu machen und rein darzustellen.

5. Durch Destillation im Wasserstoffstrom und im Vacuum war eine Reinigung ebenso wenig zu ermöglichen, denn das Destillat war dunkler gefärbt, als das Ausgangsproduct, und besass in Folge theilweiser Zersetzung einen Geruch nach Trimethylamin, auch krystallisirte es, in eine Kältemischung gesteckt, nur noch zur Hälfte in harten farblosen Krystallen am Boden des Gefässes, während darüber eine Schicht einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit sich befand, ähnlich derjenigen, die Anfangs das Damascenin verunreinigte.

Die Darstellung des Damascenins ist ferner auch noch auf folgende Weise möglich:

1. Die nicht zerquetschten Samen von Nigella Damascena werden mit salzsaurem Wasser kalt ausgezogen, wobei man Lösungen erhält, die nach dem Zusatz von Soda beim Ausschütteln mit Benzin das Damascenin an dieses

abgeben. (Die Samen geben nach genügender Extraction mit salzsaurem Wasser auf Zusatz von überschüssiger Soda beim Schütteln mit Benzin kein Damascenin mehr an dieses ab, was durch das Ausbleiben der blauen Fluorescenz bewiesen wird.) Diese Darstellungsweise erachte ich für fast so gut, als die zuerst beschriebene und in Anwendung gebrachte; sie wurde jedoch erst ausgearbeitet und geprüft, als 50 Kilogramm Semen Nigellae Damascenae auf die andere Weise bereits verarbeitet waren und als ich zu der Kenntniss gelangte, dass das Damascenin nur in der Samenschale sitzt, weshalb die Samen bei dieser zweiten Methode auch in ganzem Zustande Verwendung finden müssen. Ein Vortheil dieser Methode ist, dass das fette Oel ganz ausgeschlossen wird und demnach auch der Umstand wegfällt, dass beim Ausschütteln mit Benzin leicht Emulsionen entstehen. Andererseits ist jedoch zu bemerken, dass die salzsaure wässerige Flüssigkeit noch andere, die Auszüge gelb bis braun färbende Stoffe aufnimmt und die Lösungen sich beim Stehen dunkler färben; dass bei der kalten Extraction ein längeres Stehen aber unvermeidlich ist, ist natürlich.

2. Ein fernerer Weg, um zu dem Damascenin zu gelangen, ist der, das sogenannte ätherische Oel von Nigella Damascena mit concentrirter Platinchloridlösung (oder auch anderen Alkaloidreagentien) zu schütteln. Bei Verwendung von Platinchlorid erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der durch Auswaschen mit Benzin, Alkohol oder Aether von den anderen nicht in Verbindung eingetretenen Bestandtheilen des Nigellaöles befreit werden kann.

Bezüglich der Zersetzung des so erhaltenen Platinchloriddoppelsalzes gilt das bereits oben Gesagte, so dass diese Methode nicht empfehlenswerth erscheint, um so mehr, als Veränderungen des Damascenins während der Destillation des ätherischen Oeles nicht ausgeschlossen sind, da oben schon erwähnt wurde, dass dasselbe selbst

im Vacuum und im Wasserstoffstrom nicht unverändert destillirbar ist. —

Aus 50 Kilogramm Nigellasamen wurden nach der zuerst beschriebenen Methode 55,0 Gramm Damascenin erhalten; der Gehalt beträgt daher gegen 0,1 Procent.

Eigenschaften des Damascenins.

Das Damascenin stellt gut ausgebildete, schwach gelbliche Krystalle dar, welche bläulich fluoresciren und einen eigenthümlichen narkotischen, an Blüthen von Robinia Pseudacacia oder Cytisus laburnum erinnernden Geruch besitzen. Das Damascenin reagirt alkalisch,[10]) schmilzt bei 27° (uncorr.) und krystallisirt, wenn es rein ist und nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzt wurde, sofort wieder beim Abkühlen; dieses ist sehr leicht und hübsch auszuführen, wenn man ein Körnchen Damascenin auf einen Objectträger legt, durch Anlegen der Hand an die Unterseite zum Schmelzen bringt und hierauf bei Seite legt.

Eine eingehendere Prüfung der Krystallform war in Folge der leichten Schmelzbarkeit sehr erschwert.

Das geschmolzene Damascenin bildet ein gelbliches, schwach fluorescirendes Oel von 1,01 spec. Gew., welches auf Papier einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck giebt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, wie sich zeigt, wenn es unter dem Exsiccator aufbewahrt wird; hierbei nimmt nämlich das zum Dichten der Glasglocke benützte Vaselin oder Talg bläuliche Fluorescenz an. Ebenso ist das Damascenin mit Wasserdämpfen flüchtig. Es siedet bei 168°, die Dämpfe sind jedoch sehr schwer

[10]) Die concentrirte alkoholische Lösung des Damascenins reagirt alkalisch auf Azolitmin-, Lackmus-, gebläutes Congopapier, nicht jedoch auf Curcuma- und Phenolphtaleïnpapier.

und verdichten sich immer wieder nahe über der Oberfläche der siedenden Flüssigkeit, wenn der Versuch im Reagensglas vorgenommen wird. Beim Erhitzen im Siedekölbchen muss die Hitze mehr gesteigert werden, um die Dämpfe bis zum Ableitungsrohr in die Höhe zu treiben, dabei aber wird das Damascenin zum Theil zersetzt, es färbt sich dunkler und besitzt dann einen Geruch nach Trimethylamin, auch krystallisirt es alsdann nur noch theilweise; auch durch Destillation im Wasserstoffstrom wurde kein besseres Ergebniss erzielt.

Beim Erhitzen des salpetersauren Salzes des Damascenins auf einem Platinblech auf höhere Temperatur färbt sich dasselbe gelb, dann grün, prachtvoll dunkelblau, dunkelbraun, giebt nach Chinolin riechende brennbare Dämpfe und hinterlässt angezündet eine rasch verbrennende Kohle. Einen unverbrennlichen Rückstand hinterlässt das Damascenin nicht, wodurch dessen Reinheit wieder bestätigt wird.

Das Damascenin ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Methylalkohol, Methyljodid, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, Benzol, fetten Oelen, Paraffin, Paraffinöl. Alle diese Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. Am schönsten tritt die prachtvoll blaue Fluorescenz in verdünnten Lösungen (namentlich des Benzins) auf. Die Lösung des Damascenins in Benzin im Verhältniss 1:200000 zeigt noch deutliche Fluorescenz.

Das mit Damascenin geschüttelte kalte Wasser zeigt, da dasselbe darin nicht löslich, keine Fluorescenz: wird es jedoch unter lebhaftem Schütteln mit Wasser gekocht und rasch durch ein feuchtes Filter gegeben, so zeigt die heiss klare, jedoch nicht fluorescirende Flüssigkeit beim Abkühlen milchige Trübung. Das Damascenin ist demnach in kochendem Wasser etwas löslich.

Das Damascenin löst sich ferner in verdünnten Säuren rasch auf und diese Lösungen, welche durchaus nicht

fluoresciren, hinterlassen beim vorsichtigen Verdunsten krystallisirte Rückstände.

Wird ein Tropfen Damascenin mit einem Tropfen concentrirter Salzsäure oder Platinchlorid-Lösung oder ähnlichen Reagentien in Berührung gebracht, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Die Lösungen des Damascenins in saurem Wasser geben mit allen Alkaloidgruppenreagentien Fällung.

Beim Erhitzen des Damascenins mit Natronkalk wird Ammoniak entwickelt, wie durch die bekannten Reactionen mittelst Reagenspapier und Salzsäure am Glasstab und durch den Geruch leicht nachzuweisen war. Gleichzeitig ist ein deutlicher Geruch nach Chinolin zu beobachten, Antheilen von Damascenin entstammend, welche der völligen Zersetzung durch Natronkalk entgangen sind. Beim Versuch, die Substanz mit Natrium zu verpuffen, gelingt es nicht, die Berliner-Blau-Reaction zu erhalten. Das Natrium schmilzt zu vollkommen metallblanken Tropfen unter dem geschmolzenen Damascenin, zu einer Verpuffung kommt es jedoch nicht. Bei Anwendung von Kalium gelingt es, die gewünschte Reaction zu erhalten: aber auch in diesem Falle muss zur Einleitung der Verpuffung stickstofffreier, aus Alkohol umkrystallisirter Zucker verwendet werden.

In den Lösungen des Damascenins in angesäuertem Wasser (also auch mit dessen Salzen) geben Alkaloidreagentien nachstehende Erscheinungen.

Ammoniak. Sofort weisser Niederschlag, der, wie unter dem Mikroskop deutlich erkennbar ist, eine Ausscheidung feiner, rasch zu grösseren Tropfen zusammenfliessender Tröpfchen ist. Dasselbe bewirkt Ammoniakdampf. Bei längerem Stehen mit einem Ueberschuss von Ammoniak löst sich der Niederschlag zum Theil auf, der andere Theil fliesst zu einem Tropfen zusammen.

Natronlauge, Kalilauge oder Natriumcarbonat. Genau wie Ammoniak, auch bezüglich der Löslichkeit. Beim Zusatz des Alkalis ist sofort ein narkotischer Geruch bemerkbar. Wird Damascenin mit Natronlauge gekocht, so löst es sich ebenfalls in derselben ohne Dunkelfärbung auf.

Die Ausscheidung des Damascenins aus seinen Salzlösungen durch Alkali in Form feiner Tröpfchen erklärt das bei der Darstellung erwähnte schwierige Abfiltriren des Niederschlages.

Platinchlorid. Im ersten Augenblick, wenn vorsichtig zugegeben, keine Veränderung; nach einigen Secunden erscheinen gelbe Krystallnadeln, die sich fortwährend vergrössern. Wird jedoch nach dem Zusatz von Platinchlorid sofort gerührt, so entsteht ein gelbes Krystallmehl. Das Krystallmehl zeigt mikroskopisch neben Krystallbruchstücken viele sechsseitige beiderseits abgestumpfte Prismen, die häufig gekreuzt sich anordnen. Zu einem kleinen Theil entstehen auch feine Tröpfchen, die jedoch bei der Berührung sofort krystallinisch werden.

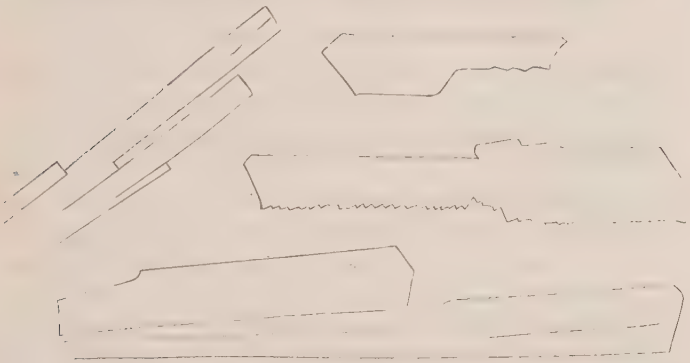
Goldchlorid. Sofort gelbe Fällung, nach einiger Zeit Reduction unter Schwärzung. Mikroskopisch zeigen sich zunächst feine Tröpfchen, dann hieraus sich bildende spiessige lange Krystalle kreuzweis durcheinander, nichts Charakteristisches bietend; beim Rühren kürzere Krystalle und Bruchstücke, durch angehängte kleine Kryställchen undeutlich.

Eisenchlorid. Zunächst keine Veränderung, nach einigen Stunden eine Unmasse feiner Tröpfchen (mikroskopisch).

Palladiumchlorür. Sofort gelborange Fällung in Form von äusserst feinen Tröpfchen, die sehr rasch krystallinisch werden und sich in Form moosartiger Gebilde zusammenlagern.

Quecksilberchlorid. Sofort weisse Fällung in Form feiner Tröpfchen, die nach längerer Zeit jedoch durch Reiben in einen grossen Tropfen zusammenfliessen; in anderen Fällen entstanden sofort und beim Reiben Krystalle, die nichts Besonderes bieten.

Kaliumjodid. Zunächst keine Veränderung; beim Verdunsten der Lösung neben Krystallen von Kaliumjodid Krystalle von abweichender Form (wie Abbildung).



Jodkaliumjodid. Sofort purpurbrauner, sich an die Gefässwandung ansetzender Niederschlag; mikroskopisch höchst kleine (gelbe) undurchsichtige Tröpfchen, allmälig zusammenfliessend; durch Rühren mit dem Glasstab sofort zu einem rothbraunen, klaren Tropfen zusammenfliessend, der bei längerem Stehen krystallinisch wird.

Kaliumquecksilberjodid. Sofort weisser Niederschlag; mikroskopisch höchst kleine Tröpfchen; durch Rühren zusammenfliessend. An den Stellen, wo der Glasstab den Objectträger berührt, bilden sich Krystalle, die dann stets in einer von Tröpfchen freien Stelle liegen. Die Krystalle sind den Eisblumen ähnlich und bieten sonst keine charakteristische Form. Dazwischen finden

sich die durch das Zusammentreffen mit Kaliumjodid gebildeten Krystalle.

Phosphormolybdänsäure. Sofort weisser, nach einiger Zeit gelblich werdender Niederschlag, aus feinen Tröpfchen bestehend.

Kaliumcadmiumjodid. Ebenso.

Kaliumwismutjodid. Sofort brauner Niederschlag, aus feinen Tröpfchen bestehend, der allmälig krystallinisch wird.

Nessler's Reagens. Sofort graubrauner, aus feinen Tröpfchen bestehender Niederschlag.

Pikrinsäure. Sofort gelber, krystallinischer Niederschlag.

Kaliumbichromat. Zunächst keine Veränderung, nach einigen Secunden Krystallbildung; beim Rühren sofort Abscheidung eines gelben Krystallmehles.

Werden Lösungen von Damascenin in Benzin oder Chloroform mit den vorstehend genannten Alkaloidreagentien geschüttelt, so erhält man dieselben oben beschriebenen krystallinischen Niederschläge. Man kann dieselben sofort durch Abfiltriren sammeln und vermeidet, was mitunter von Wichtigkeit ist, einen Ueberschuss von freier Säure.

Dieser meines Wissens bisher noch nicht benützte Weg dürfte vielleicht geeignet sein, zukünftig bei der Abscheidung von Pflanzenalkaloiden in gewissen Fällen mit Erfolg benützt zu werden.[11])

Farbenreactionen giebt das Damascenin ausser der höchst charakteristischen, vorstehend erwähnten

[11]) In der Zeit, welche zwischen der Niederschreibung und der Drucklegung dieser Abhandlung liegt, hat Maxim. Popovici zur quantitativen Bestimmung des Nicotins ein ähnliches Verfahren angewendet. (Chem. Centralblatt 1889. 709.)

Blaufärbung des salpetersauren Salzes beim Erhitzen auf Platinblech wenige.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos und diese Lösung bleibt auch tagelang ungefärbt. Zusatz nachfolgender Körper (Kupfersulfat, Eisenchlorid, Pikrinsäure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Kaliumbichromat, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid) in Substanz zu einer derartigen Flüssigkeit ruft keine Veränderung hervor.

Die wässerige Lösung eines Damasceninsalzes, mit etwas Schwefelsäure und Kaliumbichromat versetzt, nimmt nach einigen Minuten eine blutrothe bis violettrothe Färbung an; der bei der Einwirkung von Permanganat auftretende Geruch (siehe weiter unten) ist hierbei nicht zu beobachten.

Mit Chromsäure lässt sich Damascenin zusammenbringen, ohne dass dabei besondere Erscheinungen eintreten; beim Erwärmen findet ein schwaches Verpuffen statt.

Mit Jod lässt sich Damascenin mischen; das Jod löst sich darin auf, beim Erwärmen bildet sich eine harzige schwarze Masse.

Wird die concentrirte Lösung eines Damasceninsalzes mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, so wird das Gemisch sofort grün gefärbt; eine verdünnte Lösung ändert die Permanganatfärbung in Blutroth und es findet bald Ausscheidung brauner Flocken statt.

Dabei ist selbst bei ganz geringen Mengen von Damascenin das Auftreten eines Carbylamingeruches bemerkbar, der auch bei Anstellung der Reaction in saurer oder alkalischer Lösung auftritt.[12]) Eine Isolirung der durch Permanganat gebildeten Oxydationsproducte des Damascenins gelang auf keine Weise.

Wird Damascenin mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht oder mit gewöhnlicher Salpetersäure

[12]) Vergleiche Pharmaceut. Zeitung 1890. 93. 108.

erhitzt, so entsteht unter heftiger Reaction ein gelbes, harziges, bitterschmeckendes Product, das Wolle schön gelb färbt. Der aus dem harzigen Product durch Wasser ausziehbare gelbe krystallisirende Stoff scheint jedoch nicht Pikrinsäure zu sein. —

Das Damascenin bildet mit Säuren Salze, welche sämmtlich, soweit sie dargestellt wurden, in Wasser löslich sind: nur das pikrinsaure Salz ist schwer löslich. Die Lösungen der Salze in Wasser und Alkohol fluoresciren nicht.

Eine Anzahl erhaltener Doppelsalze sind, wie aus vorstehender Aufführung der Reactionen hervorgeht, unlöslich oder doch sehr schwer löslich. Diese Doppelsalze lassen sich alle mittelst Sodalösung zerlegen und das Damascenin mit Benzin ausschütteln.

Auch die wässerigen Lösungen der Salze geben, selbst wenn sie schwach angesäuert sind, mit Benzin geschüttelt an dieses Damascenin ab, was sofort daran ersichtlich ist, dass das Benzin fluorescirt; nur in stark sauren, wässerigen Lösungen wird das Damascenin zurückgehalten und nicht an Benzin oder andere Ausschüttelungsflüssigkeiten (Aether, Chloroform) abgegeben. Es zeigt sich hierdurch eine geringe Beständigkeit der Salze; dieselben werden auch beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung, selbst wenn diese freie Säure enthält, zum Theil zerlegt.

Beim Verdampfen zeigen wässerige Lösungen der Salze denselben Geruch, den das Damascenin selbst besitzt; die Dämpfe einer verdampfenden wässerigen Lösung eines Damasceninsalzes in Benzin geleitet machen dieses fluorescirend.

Lösungen des Damascenins, welche überschüssige Salpetersäure enthalten, nehmen bei längerem (monatelangem) Stehen eine prachtvoll violette Färbung an; gleichzeitig setzt sich hierbei an der Gefässwandung ein ebenso gefärbter Beschlag fest, der in Wasser wenig löslich ist, sich aber leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure löst

und in Aether, Benzin und Ammoniak unlöslich ist. Die alkoholischen, chloroformigen und essigsauren Lösungen besitzen die Färbung des Methylvioletts. Wird die alkoholische Lösung in einer Porzellanschale verdunstet, so besitzt der Rückstand metallischen Glanz, wie die Theerfarbstoffe. Mit der Lösung lässt sich z. B. Filtrirpapier schön violettroth färben; die Färbung ist echt und hält wochenlange Belichtung aus (Damasceninroth).

Salzsäure enthaltende Lösungen färben sich beim Eindampfen bräunlichroth. Essigsäure enthaltende Lösungen färben sich bei längerem Stehen gelb.

Das

salzsaure Salz

wird erhalten, indem man Damascenin in absolutem Alkohol löst, concentrirte Salzsäure zutropft und nun absoluten Aether zugiesst, bis die beim Eingiessen desselben entstehende Trübung eben noch beim Schütteln wieder gelöst wird. Beim langsamen Stehen im verschlossenen Gefäss krystallisirt nun das salzsaure Salz in farblosen, bis 0,5 Centimeter im Durchmesser zeigenden Krystallen, die sich am Lichte mit der Zeit gelb färben. Wurde mehr Aether zugefügt, so erhält man das Salz sofort als Krystallmehl. Auch beim Verdunsten wässeriger Lösungen krystallisirt das salzsaure Salz.

Der Gehalt an Chlorwasserstoffsäure beträgt im salzsauren Salz 13,635 Procent HCl.

Beim Trocknen des chlorwasserstoffsauren Salzes über Schwefelsäure verlor dasselbe in 20 Tagen 1,073 Procent; das Salz hatte seine Krystallform beibehalten, war mattgelb-weisslich gefärbt und schien äusserlich verwittert.

Der geringe Verlust beim Trocknen ist wohl sicherlich nicht auf Krystallwasser zu rechnen, sondern auf ein Verdampfen des Salzes selbst.

Beim Erhitzen des Salzes auf 100° ist dasselbe noch nicht

geschmolzen und bildet nach achttägigem Erhitzen ein lockeres, dunkelblaues Pulver, das bei Berührung zerfällt und sich in Wasser mit blauvioletter Farbe löst.

Nach achttägigem Erhitzen auf 100° betrug der Rückstand nur noch 12,8 Procent der angewendeten Menge. Da aber beobachtet wurde, dass das chlorwasserstoffsaure Damascenin während dieser Erhitzung auf 100° beständig sichtbare Dämpfe vom Geruch des Damascenins abgab, so ist selbstverständlich ein Theil des Salzes verdampft.

Die Dämpfe lassen sich an einer kalten Glasplatte zu gelben Tröpfchen verdichten; dieselben reagiren sauer. Der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes liegt bei 121°.

Das

salpetersaure Salz

wird in ganz ähnlicher Weise wie das salzsaure Salz erhalten; rasch gefällt (durch Zusatz von viel Aether) bildet es feine Krystallnadeln; beim langsamen Krystallisiren entstehen grosse, bis 2 Centimeter im Durchmesser habende Krystalle.

Aus Wasser umkrystallisirt erhält man es in bis 3 Centimeter langen Säulen. Die farblosen Krystalle färben sich im Licht nicht gelb (wie die Krystalle des salzsauren Salzes).

Beim Erhitzen des salpetersauren Salzes auf 75° wird es schwach grünlich-gelb gefärbt, bei 98° liegt der Schmelzpunkt, bei 180° ist das geschmolzene Salz rein blau gefärbt (Damasceninblau). Beim weiteren Erhitzen tritt bei 210° Bräunung und ein Geruch nach Chinolin [13]) auf. Die während des Erhitzens entweichenden Dämpfe reagiren, wie auch beim chlorwasserstoffsauren Salze, sauer.

[13]) Die Identität des bei der Zersetzung durch Hitze auftretenden Körpers mit Chinolin wurde auch noch durch die Krystallform des chromsauren Salzes höchst wahrscheinlich gemacht.

Die Dämpfe verdichten sich an einer kalten Glasplatte zu sternförmig angeordneten Nadeln.

Der beim Erhitzen des salpetersauren Salzes entstehende blaue Farbstoff (Damasceninblau) ist in Chloroform und Alkohol löslich, in Aether und Benzin unlöslich. Der Farbstoff ist lichtecht und zeigt, aus seinen Lösungen durch Verdampfen derselben erhalten, metallischen Schimmer. Concentrirte Säuren entfärben den Farbstoff, Natronlauge ebenfalls, jedoch erst in der Hitze; Ammoniak wirkt nicht ein. —

Beim Trocknen über Schwefelsäure während 20 Tagen behielten die Krystalle des salpetersauren Salzes ihre Form bei, waren jedoch verwittert und von porzellanartigem Aussehen. Der Verlust betrug 7,76 Procent.

Nach dem Erhitzen des salpetersauren Salzes auf 100° während 8 Tagen betrug der Rückstand nur noch 58,74 Procent; es war demnach ein grosser Theil des Salzes verdampft.

Das

schwefelsaure Salz

wird in gleicher Weise wie das salzsaure Salz dargestellt, es bildet feine Nädelchen, schmilzt bei 168 bis 170° und enthält 33,69 Procent H_2SO_4.

Die Darstellung krystallisirter anderer Salze wie des essigsauren, weinsauren, oxalsauren, phosphorsauren Damascenins gelang in verschiedenen Versuchen nicht; dieselben wurden nur in amorphem Zustande (als Firniss oder Gummi ähnliche Massen) erhalten.

Das

Platinchloriddoppelsalz

fällt aus concentrirten Lösungen und namentlich beim Umrühren als goldgelbes Krystallmehl; beim langsamen Auskrystallisiren entstehen dunkelbraune, gut ausgebildete grössere Krystalle.

Der Wassergehalt wurde bei vierstündigem Erhitzen auf 120° zu 0,964 Procent bestimmt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165°; bei 155° aber beginnt das Doppelsalz bereits sich dunkler zu färben.

Der Platingehalt beträgt 24,94 Procent. —

Beim Kochen des Damascenins mit concentrirter Salzsäure erfolgt keine Zersetzung, namentlich keine Abspaltung von Zucker oder eines andern reducirenden Körpers; dasselbe ist eben so wenig der Fall beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Nach dem Versetzen mit überschüssigem Alkali zeigt das mit diesem Gemisch geschüttelte Benzin wieder die Fluorescenz.

Beim Kochen mit Natronlauge ist ausser einer auftretenden Gelbfärbung auch keine Einwirkung zu bestätigen. Das Damascenin destillirt zum grössten Theil ab, während ein Theil sich in der concentrirten Natronlauge löst.

Beim Kochen mit Barytwasser ist eine Einwirkung vorhanden; das Damascenin, welches erst auf der Flüssigkeit schwimmt, verschwindet bald und das Filtrat giebt nach dem Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure mit alkalischer Kupfertartratlösung die Gegenwart eines reducirenden Körpers zu erkennen. Der reducirende Körper ist jedoch nicht Zucker: die Frage nach seiner Natur ist noch nicht aufgeklärt.

Bei der Behandlung des Damascenins mit Methyljodid erhält man bereits in der Kälte nach einigen Minuten zarte Nadeln eines Reactionsproductes; dasselbe ist in Wasser schwer löslich, schmeckt schwach bitter, zusammenziehend; dasselbe ist noch nicht untersucht worden.

Bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes auf Damascenin (Damascenin in Salzsäure gelöst, Zinn zugefügt, das Zinnchlorür später mit Schwefelwasserstoff entfernt u. s. w.) entsteht ein in weissen Blättchen krystalli-

sirendes Reactionsproduct (Hydroderivat?), das einer näheren Prüfung bis jetzt noch nicht unterzogen wurde.

Die Empfindlichkeit des Damascenins gegen Alkaloidreagentien ist ziemlich gross. Eine Lösung des salzsauren Salzes in Wasser 1 : 100 000 giebt mit Jodkaliumjodid noch eine sichtbare Veränderung (Trübung), concentrirtere Lösungen geben sofort braune Niederschläge.

Kaliumquecksilberjodid giebt bei einer Verdünnung von 1 : 4000 noch sichtbare Trübung.

Natronlauge giebt bei einer Verdünnung von 1 : 4000 ebenfalls noch Fällung.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von 1 : 20 000 mit gleichviel Benzin, Zusatz von Natronlauge und Schütteln, wird das Benzin noch deutlich blau fluorescirend. (Damascenin direct in Benzin gelöst, giebt noch 1 : 200 000 Fluorescenz.)

—

Die elementare Zusammensetzung des Damascenins wurde durch Verbrennungen im Sauerstoffstrom bestimmt.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{10}H_{15}NO_3$:	
C	61,95 Procent.	C	60,92 Procent.
H	7,79 „	H	7,62 „
N	6,58 „	N	7,10 „
O	— „	O	24,36 „

Für das salzsaure Salz wurde ein Gehalt von 13,635 Procent HCl gefunden; nach der Formel

$$C_{10}H_{15}NO_3 . HCl$$

berechnet sich ein Gehalt von 15,69 Procent HCl. Die vorhandene Abweichung fand keine Erklärung, auch nicht unter Berücksichtigung des beim 20tägigen Stehen über Schwefelsäure gefundenen Verlustes von 1,073 Procent.

Der Gehalt an Platin in dem Platinsalz wurde zu 24,94 Procent gefunden; nach der Formel

$$(C_{10}H_{15}NO_3 . HCl)_2 PtCl_4$$

berechnet sich der Gehalt an Platin zu 24,206 Procent.

Der Gehalt des schwefelsauren Salzes an Schwefelsäure wurde zu 33,69 Procent H_2SO_4 gefunden; für das saure Salz $(C_{10}H_{15}NO_3)H_2SO_4$ berechnet sich ein Gehalt von 33,22 Procent H_2SO_4.

Das neutrale Salz, welches nicht erhalten wurde, würde nach der Formel $(C_{10}H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$ einen Gehalt von 19,918 Procent H_2SO_4 besitzen.

Ueber die krystallographischen Verhältnisse sind folgende Mittheilungen zu machen, die ich der Güte des Herrn A. Purgold, Bergingenieur in Gotha, verdanke.

Salpetersaures Salz: aus unreiner Lösung ausgeschieden und daher Farbstoff im Innern der Krystalle abgelagert:

Grosse tafelförmige Krystalle mit schöner sanduhrförmiger Vertheilung des Farbstoffs, von den Polen nach dem Mittelpunkt verblassend, ganz wie bei manchen Amethysten. Nach den schmalen Seitenflächen sehr deutlich und leicht spaltbar; die Spaltflächen bestimmen sich daher von selbst als Pinakoide, und da überdies ihre schärfere Kante zur breiten Tafelfläche unter Neigung von 117° abgestumpft wird, so folgt sofort für die Spaltfläche $B = \infty \breve{P} \infty$, $A = \infty P \infty$.

Die Winkelbestimmungen sind mit dem Handgoniometer genommen, die Flächen nicht eben, die Kanten nicht scharf. Die breite Tafel $A = \infty \breve{P} \infty$ ist oben ungleichwinklig, durch zwei flachgeneigte, unebene Flächen abgestumpft, die als

sphenoëdrische Tetartopyramiden $\pm$ P angesehen werden müssen. Sphenoëderkante = 118° gemessen. Winkel der Kante auf A gerechnet 106° 46′.

Die scharfe Kante P/A, gerechnet = 66°, ist durch eine schmale Fläche gerade abgestumpft, aber nicht messbar.

Salzsaures Salz: Blassbraune, feinfaserige Kryställchen. Wird die Richtung der Fasern aufrecht gestellt, so ergiebt sich ein rhomboidisches Prisma mit doppelt schiefer Endfläche und angenähertem Winkel = 87° 30′ an der schärferen Kante. Endfläche zu Prismen 110° 30′ zur einen, 96° 15′ zur anderen Prismenfläche. An einigen Stückchen ist die spitze dreikantige Ecke schwach abgestumpft (nicht näher bestimmbar).

Platindoppelsalz: Dunkelbraune spiessige Kryställchen, nicht rundum ausgebildet, von entschieden rhombischem Typus; sehr scharfes Prisma ∞ P, breit abgestumpft durch Pinakoid $\infty \breve{P} \infty$ und beiderseits zugespitzt durch eine stumpfe Pyramide P mit horizontalen Combinationskanten; die Winkel sind nicht messbar.

Die im Nachstehenden wiedergegebenen Mittheilungen über die medicinische Wirksamkeit des Damascenins verdanke ich der Güte des Herrn Stabsarzt Dr. Lübbert in Dresden.

Die Wirkung des Damascenins auf den thierischen Organismus scheint eine indifferente zu sein. Hunde im Gewichte von 4500 bis 5000 Gramm erhielten pro dosi et die 0,01 bis 0,03 Gramm des salzsauren oder salpetersauren Salzes subcutan applicirt und ertrugen diesen mehrere Tage hintereinander vorgenommenen Eingriff, ohne irgend

welche Störungen zu zeigen. Gleiche Resultate wurden für die freie Base constatirt, indem 6 Kaninchen, denen pro dosi et die 0,01 bis 0,03 Gramm des in Oel gelösten Damascenins subcutan eingespritzt worden war, in ihrem Wohlbefinden nicht alterirt wurden. Auf Blutdruck, Körpertemperatur und Harnmenge hat die Aufnahme des Damascenins in den Organismus in den obigen Dosen keinen Einfluss gehabt.

Ueber die Schicksale des schnell zur Resorption gelangenden Körpers lässt sich vor der Hand nichts sagen. Jedenfalls findet eine Zerlegung statt, da Benzin, welches mit dem Harn bei Gegenwart von Alkali geschüttelt wurde, keine Fluorescenz zeigte, obwohl das Mittel längere Zeit in einer Concentration einverleibt wurde, welche jene Fluorescenzerscheinung bewirkt haben würde, falls ein einfacher Durchgang durch den Organismus stattgefunden hätte.

Nachbemerkungen.

Ueber einige der weiteren in den Samen von Nigella Damascena enthaltenen Stoffe mögen folgende kurze Bemerkungen hier Platz finden:

Das in den Nigellasamen enthaltene fette Oel ist von bräunlich-gelber Farbe, fluorescirend und von nicht angenehmem Geruch; es gehört zu den halbtrocknenden Oelen und wird durch freiwillige Oxydation an der Luft braun und sehr klebrig. Das frisch hergestellte gepresste oder extrahirte fette Oel enthält eine grosse Menge freier Fettsäuren; das Verhältniss der freien Fettsäuren zu den gebundenen Fettsäuren ist (auf den Verbrauch von Alkali bezogen) in beiden Fällen wie 1 : 4,6.

Dass das fette Oel fluorescirt, ist die Folge eines Damasceningehaltes, der bei dem mit Benzin extrahirten Oele sowohl, wie auch bei dem durch Pressen erhaltenen Oele vorhanden ist, da das in der Samenschale sitzende Damascenin sehr leicht in fetten Oelen löslich ist.

Das fette Oel von Nigella Damascena ist in starkem Alkohol leicht löslich. —

Dass das Damascenin nur in der Samenschale seinen Sitz hat, ist auf folgende Weise leicht nachzuweisen.

Werden Nigellasamen mehrere Stunden lang in kaltem Wasser aufgeweicht, so gelingt es leicht, durch einen Druck mit den Fingern die Samenschale von dem Kern abzustreifen. Werden die schalenlosen Kerne zerquetscht und mit Benzin extrahirt, so fluorescirt dieser Auszug

nicht im Geringsten, während der Benzinauszug der Samenschalen allein stark blau fluorescirt. —

Das aus Nigellasamen erhaltene ätherische Oel fluorescirt ebenfalls stark und enthält grosse Mengen (gegen 50 Procent) Damascenin. Wird dasselbe mit Platinchloridlösung geschüttelt, so entsteht sofort ein Krystallbrei (Doppelsalz von Damascenin und Platinchlorid); die anderen Antheile des ätherischen Oeles, die sich aus diesem Krystallbrei mittelst Benzin ausziehen lassen, fluoresciren nicht mehr. —

Mittelst Glycerin lässt sich aus den Nigellasamen ein Ferment (in beträchtlicher Menge) ausziehen und aus der Glycerinlösung durch Alkohol ausfällen. Die wässerige Lösung dieses Fermentkörpers coagulirt in der Hitze. Das Ferment spaltet Amygdalin und myronsaures Kalium in der bekannten Weise, was an dem auftretenden Geruch nach Bittermandelöl, beziehentlich Senföl, erkennbar ist. Stärkekleister wird durch das Ferment nicht verflüssigt. —

Der Wassergehalt der Nigellasamen (Handelswaare) beträgt im Mittel 8 Procent (durch Trocknen bei 100° bestimmt). —

Die Asche der Nigellasamen beträgt im Mittel 4,4 Procent (auf Trockensubstanz berechnet).

Die Aschenbestimmungen wurden mit Nigellasamen ausgeführt, die direct den noch uneröffneten Früchten, hier gebauter Pflanzen, entnommen wurden. Wird die Handelswaare verascht, so erhält man bedeutend höhere Zahlen, da die Samen der Handelswaare in ihren feinen Runzeln der Samenschale stets Erde enthalten, die sich auch durch Waschen mit Wasser nicht völlig entfernen lässt. —

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Die Reindarstellung eines bis jetzt noch nicht dargestellten und nur hier und da vermutheten Alkaloides (Damascenin) aus den Samen von Nigella Damascena, sowie der Darstellung einiger Salze desselben.
2. Die Erkennung der Identität desselben mit dem in der Literatur als „fluorescirender Stoff“ erwähnten Körper, der auch nie isolirt, sondern immer nur als Lösung erhalten worden war und durch sein ausgezeichnetes Vermögen, zu fluoresciren, auffiel.
3. Aufstellung der empirischen Formel des Damascenins.
4. Die Auffindung einiger charakteristischer Reactionen des Damascenins: Damasceninroth, Damasceninblau.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität zu Erlangen unter Leitung des Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger begonnen und in Dresden vollendet.

Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger sage ich für die Förderung meiner Arbeiten auch an dieser Stelle meinen besten Dank.